Ueber die Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige Verbindungen des Chrysens.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

Philosophischen Facultät der Universtät Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Donnerstag, den 26. Juni 1879, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten:

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rudolph Müller, cand. chem.

Paul Richter, cand. chem.

öffentlich vertheidigen wird

Alexander Adler.

Breslau, 1879.

Th. Schatzky's Buchdruckerei, Wallstrasse Nr. 14.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Poleck

in Hochachtung und Dankbarkeit

ehrerbietigst gewidmet

vom Verfasser.

Die bedeutenden Braunkohlenlager, die sich besonders in der Gegend zwischen Zeitz und Weissenfels in der Provinz Sachsen hinziehen, hatten schon lange die Idee angeregt, dieselben zu technischen Zwecken zu verwerthen. Nach vielen missglückten Versuchen gelang es endlich zu Anfang der fünfziger Jahre eine lohnende Verarbeitung derselben auf Photogen, Paraffin, Solaröl, Asphalt und Schmieröl aufzufinden, und so sind denn diese Lager eine Quelle höchst segensreicher industrieller Thätigkeit geworden, welche, da sie die Entwicklung auch anderer Anlagen im Gefolge hätte, den Wohlstand der Provinz Sachsen bedeutend gehoben haben.

Als vorzüglichstes Rohmaterial der sächsischen Mineralöl- und Paraffinfabrikation dient eine zwar erdige, aber sonst zur Erzeugung von Leuchtstoffen ganz vorzügliche Braunkohle von Kengott „Pyropissit" genannt.*) Derselbe ist trocken, gelblich weiss und leichtzerbröckelnd und besteht nach Analysen von Karsten*) aus

68,92 C. 10,30 H. 20,78 O.

nach Grouven*) aus

64,24 C. 10,55 H. 13,34 O. 0,01 N. 9,86 Asche

nach Grotowsky's*) Analyse für trockene Substanz aus

66,24 C. 10,55 H. 13,34 O. 0,0112 N. 9,86 Asche.

Der Pyropissit wird in stehenden oder in liegenden Retorten der trockenen Destillation unterworfen. Man erzielt daraus bei gut geleitetem Process selten mehr als 10% Theer. Die

*) Grotowsky. Der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralöl-Gewinnung in der Provinz Sachsen.

Zersetzung beginnt bei 112°, bei 150° — 200° erzielt man die grösste Menge Theer und es entwickeln sich weniger Gase. Man zieht die Destillation aus stehenden Retorten vor, da sie, abgesehen von der Raumersparniss, einen continuirlichen Betrieb und eine leichtere Bedienung wie die liegenden Retorten gestatten, ferner eine fünffach grössere Leistungsfähigkeit besitzen, und eine grössere Theerausbeute von besserer Qualität gewähren.

Der aus dem Pyropissit erhaltene Theer ist von Farbe gelblichbraun, bei gewöhnlicher Temperatur von fester, butterähnlicher Consistenz. Er schmilzt bei 15—30° und hat ein spezifisches Gewicht von 0,820—0,935. Der Theer wird zunächst entwässert und dann rectificirt. Die Rectification kann nun nach drei verschiedenen Methoden erfolgen. Der Theer wird entweder für sich destillirt und das gewonnene Paraffin mit Natron und dann mit Schwefelsäure gereinigt; oder man behandelt den Theer mit Schwefelsäure, wäscht ihn mit Wasser aus und destillirt ihn über Kalk. Als dritte und vortheilhafteste Methode führt Grotowsky folgende an. Man setzt zu dem Theer $^1/_4$% Kalk und unterwirft ihn einer einmaligen Destillation. Um die bei der Rectification stets auftretende Gasentwickelung zu beschränken, wird mit einfacher oder doppelter Dampfzuführung destillirt. Je nach der Qualität des Theeres hinterbleibt ein sehr kohlenstoffreicher Rückstand von 1—5%, der meist verheizt wird, ferner setzt sich theils im Retortenhals, theils im Schlangenrohr ein Sublimationsrückstand ab, der nach jedesmaliger beendigter Destillation, um eine Verstopfung zu verhüten, durch Eintreiben von Wasserdampf entfernt wird.

Herr Grotowsky, Director der Paraffinfabrik zu Köpsen bei Weissenfels in Provinz Sachsen hatte dem pharmazeutischen Institut der hiesigen Universität sämmtliche in der dortigen Fabrik erzeugten Producte zur Verfügung gestellt, und so habe ich im Auftrage des Herrn Professor Dr. Poleck, es unternommen, den oben erwähnten Rectificationsrückstand, der bei der Destillation in das Schlangenrohr sublimirt, näher zu untersuchen.

Das mir zur Verfügung gestellte Rohmaterial war eine poröse, in grösseren Stücken oft harzige Masse von grüner Farbe und eigenthümlichem, theerähnlichen Geruche, die sich leicht zu einem graugrünen Pulver zerreiben liess. Auf dem Platinbleche verbrannte sie mit stark russender Flamme und hinterliess einen unbedeutenden Rückstand. Bei der Behandlung mit Lösungsmitteln zeigte sich folgendes Verhalten: In kaltem sowohl, wie heissem Alcohol löste sich nur sehr wenig, etwas mehr in Aether. Schwefelkohlenstoff dagegen und heisses Benzol lösten ganz beträchtliche Mengen, ebenso kochender Eisessig; immerhin jedoch waren die gelösten Mengen im Verhältniss zu den angewandten Lösungsmitteln nicht gerade als zu bedeutend zu nennen. Aus Alcohol schieden sich beim Verdunsten nur harzige Massen ab, ebenso beim ersten Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Benzol, und erst später schied sich aus den letzterwähnten Lösungsmitteln, sowie aus Aether eine gelbe, büschelförmig krystallisirende Substanz aus, deren Identität ich später, theils durch die Analyse, theils durch die Substitutionsproducte mit dem Kohlenwasserstoff Chrysen $C_{18}H_{12}$ constatiren konnte.

Im Verlauf des völligen Erschöpfens der Substanz wurde die grüne Farbe derselben fast schwarzgrün und es hinterblieb endlich nach Extraction des Chrysens eine geringe Menge eines schwarzen harzigen Rückstandes, welcher sich in Schwefelkohlenstoff nicht mehr löste und zum Theil aus anorganischen Verunreinigungen und Kohle bestand, da er beim Verbrennen auf dem Platinblech einen merklichen Rückstand hinterliess.

Die quantitative Untersuchung des Rohmaterials ergab nachstehende Resultate:

100 Gr. fein pulverisirte Substanz wurden mit dem dreifachen Gewicht von Schwefelkohlenstoff übergossen und in der Kälte einen Tag lang stehen gelassen. Der ungelöste Rückstand, welcher 83 Gr. betrug, wurde nochmals in derselben Weise behandelt, und es hinterblieben sodann 78 Gr., welche beim weiteren Behandeln mit Schwefelkohlenstoff an diesen nur noch wenig lösliche harzige Substanz abgaben. Als ich sodann den ungelösten Rest mit Aether in der Wärme

behandelte, löste dieser eine gelbe, in nadelförmigen Büscheln sich ausscheidende Substanz, welche sich später als Chrysen erwies. Mit heissem Schwefelkohlenstoff konnte ich den schwarzgrünen Rückstand bis auf ca. 5 Gr. erschöpfen, welche nur noch kleine Mengen Chrysen enthielten.

Die Rohsubstanz besteht also aus 17% in Schwefelkohlenstoff löslichen Theilen, einem schwarzen schmierigen Harze,

78% Chrysen.

5% unlöslicher Rückstand (Staub-Kohle.)

Der angegebene Procentsatz von Chrysen hat natürlich nur approximative Gültigkeit, da das Chrysen in kaltem Schwefelkohlenstoff, wenn auch schwer, doch merklich löslich ist und in dem letzten Rückstand auch noch ganz geringe Mengen von Chrysen enthalten waren.

Nach Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Rohmaterials ging ich zum Studium der chemischen Natur der einzelnen Producte über.

Die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz war eine harzige Masse, aus der ich durch Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln wie Alcohol, Aether, Benzol keine homogene Verbindung isoliren konnte; es resultirten immer nur schmierige Harze. Ebensowenig gelang es mir, aus dem, nach der Extraction des Chrysen erhaltenen Rückstande eine weitere Substanz abzuscheiden; er bestand zum grössten Theil aus Kohle, neben geringen anorganischen Verunreinigungen. Das Vorhandensein und die Entstehung von Kohle ist wohl leicht zu erklären, da, wie oben erwähnt, die untersuchte Substanz der Destillationsrückstand des bei einer Temperatur von 350° C. rectificirten Theeres ist, bei welcher Temperatur leicht Zersetzungen unter reichlicher Kohlenstoffabscheidung aus den organischen Verbindungen eintreten können.

Ich wandte mich nun zu der Untersuchung der Hauptmasse, welche ich durch Extraction einerseits mit Schwefelkohlenstoff als eine in gelben Nadeln krystallisirende gelbe Substanz erhalten hatte. Durch ihr chemisches Verhalten

ferner durch die Elementar-Analyse, sowie auch durch Darstellung einiger charaksteristischer Substitutionsproducte, konnte ich ihre Identität mit Chrysen nachweisen.

Untersuchung des Chrysen's.

A. Historischer Theil.

Das Chrysen*) ist ein Kohlenwasserstoff aus der Benzolreihe. Es wurde zuerst von Bobiquet und Collin[1]) 1817 bei der Destillation von Bernstein aufgefunden, ein Vorkommen, welches Pelletier und Walter[2]) genauer untersuchten und bestätigten. Es bildet sich überhaupt bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Verbindungen bei hohen Hitzegraden und findet sich daher erst unter den höchst siedenden Theilen der Destillationsproducte. Laurent[3]) fand es im Jahre 1837 im Theer, der sich bei der Darstellung von Leuchtgas aus Fetten und aus fetten Oelen bildet, auf und auch später in den höchstsiedenden Theilen des Steinkohlentheers. Er nannte die sehr schwer lösliche, bei 240° schmelzende Substanz in Folge ihrer schön gelben Farbe Chrysen, stellte ihre elementare Zusammensetzung fest, charakterisirte sie als Kohlenwasserstoff und beschrieb auch ihre wichtigsten Eigenschaften. Später haben noch Mansfield*), Williams*), Galetly*), Berthelot und besonders Gräbe und Liebermann**) das Vorkommen des Chrysens im Steinkohlentheer genauer untersucht und bearbeitet. Schmidt***) hat ferner die Untersuchungen von Liebermann und Gräbe wieder aufgenommen und bestätigt, wenn gleich die letzteren Forscher

*) Fehling. Handwörterbuch d. Chemie.

[1]) Annal. chim. phys. (2) 4 p. 326.

[2]) Ann. d. Chemie und Pharm. 48 p. 343.

[3]) Ann. chim. phys. (2) 66. p. 136.

**) Ber. d. Dt. chem. Ges. 1872. p. 17. 1873. p. 66. 1874. p. 782. p. 1407.

***) Berichte d. Dt. chem. Ges. 1873. p. 494. 1874 p. 200. 1874. p. 1365. p. 1521. J. f. pr. Chem. N. F. p. 241.

die Priorität für sich geltend machten. Galetly[1]) wies das reichliche Vorkommen von Chrysen bei der Destillation von bituminösen Schiefern, Berthelot[2]) in den Destillationsproducten des trockenen Tannenholzes (braisec) nach. Bussy und Lecanu[3]) wollen unter den Destillationsproducten von Fetten, dann Calliot[4]) in denen von Terpenen und des Theers von Pechbronn Chrysen gefunden haben, doch ist dieses Vorkommen ebensowenig, wie die im Theer des Copal's von Guibourt*) aufgefundene röthlichgelbe Masse als Chrysen nachgewiesen worden. Berthelot[5]) ferner erhielt beim Durchleiten von Benzol oder Diphenyl durch glühende Röhren einen gelben Kohlenwasserstoff, den er für reinstes Chrysen hielt; allein wie Liebermann und Schultz bewiesen haben, ist diese Substanz kein Chrysen, sondern Diphenylbenzol von der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Endlich erhielt Rasenak[6]) in den höchstsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers einen gelben Kohlenwasserstoff, der jedoch kein Chrysen zu sein scheint, vielleicht aber Parachrysen ist. Laurent gab dem Chrysen die Formel $C_{12}H_8$ oder $C_{24}H_{16}$. Galetly[4]) wies bald nach aus der Pikrinsäure-Verbindung, dass dem Chrysen die Formel $C_{18}H_{12}$ zukomme, eine Thatsache, die Liebermann*) durch die Darstellung und Analyse des Chinon bestätigte. Es gehört also das Chrysen der Formel und seinem sonstigen Verhalten nach in die Reihe der um C_4H_2 differirenden Kohlenwasserstoffe, also Benzol C_6H_6, Naphthalin $C_{10}H_8$, Anthracen $C_{14}H_{10}$ Chrysen $C_{18}H_{12}$.

---

[1]) Chem. News. 10. p. 243.
[2]) Ann. chim. phis. (4) 12. p. 198.
[3]) J. pharm. 11. p. 362.
[4]) Chem. Centr. 1838. p. 275.
*) Fehling, Handwörterbuch d. Chemie.
[5]) Comptes rend. 63. p. 788.
[6]) Ber. der Dt. chem. Ges. 1873. p. 1401.

Das Chrysen*) stellt ein gelbes, glänzendes, lockeres Krystallpulver dar, schmilzt bei 248—250° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 440°. Die Dampfdichte des Chrysens ist durch Knecht**) nach der Methode von V. Meyer bestimmt worden und 7,85 gefunden worden. Das Chrysen ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, und hierin beruht auch zum grössten Theil die Schwierigkeit seiner Untersuchung. Es ist in Alcohol und Aether nahezu unlöslich; dagegen ist es in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas löslich. Leichter, wenn auch schwierig genug, löst es sich in kochendem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, aus welchem letzteren es sich in Gestalt von microscopischen Krystallschüppchen von dieser Gestalt beim Erkalten wieder ausscheidet. Nach Hahn***) sind es Rhombenoctaeder. Die Lösungen zeichnen sich alle durch eine prachtvoll blaue Fluorescenz aus.

Die gelbe Farbe, die auch den Namen dieses Kohlenwasserstoffes begründet hat, kommt ihm aber nicht eigentlich zu, sie rührt her von einer ihm hartnäckig anhaftenden Verunreinigung. Das Chrysen in seinem reinsten Zustande ist weiss und so hat man es auch durch oftmaliges Umkrystallisiren erhalten. Weisses Chrysen bildet sich ferner als Nebenproduct bei seiner Oxydation mit Chromsäure, ferner beim Behandeln mit Salpetersäure und Alcohol*) und beim Zersetzen der Doppelverbindung des Chrysens mit Dinitroanthrachinon:

$$C_{18} H_{12} + C_{14} H_6 (NO_2)_2 O_2$$

durch Zinn und Salzsäure. Auch durch Erhitzen von Chrysen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhielt Liebermann ganz weisses Chrysen.

Das Chrysen löst sich in kalter Schwefelsäure wenig, reichlicher beim Erhitzen mit grüner Farbe, welche im Ueber-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. 158. p. 291 ff. Liebermann über Chrysen.

**) Berichte der Dt. chem. Ges. 1877. p. 2075 s.

***) J. f. pr. Chem. N. F. 9. p. 241.

schuss, unter Bildung einer Sulfosäure schmutzig-violett wird.

Von den Substitutionsproducten stellte bereits Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure zwei Nitroproducte dar. Beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure erhielt er eine, wie rothes Quecksilberoxyd aussehende Verbindung, welche er auf Grund seiner Formel $C_{24}H_{16}$, als trinitrite de chrysenèse entsprechend der Formel $C_{24}H_{12}O_2 + 2N_2O_3$ benannte. Es wäre dies also Trinitrochrysen $C_{18}N_9(NO_2)_3$. Durch anhaltendes Erhitzen mit Salpetersäure erhielt er ein orangengelbes Substitutionsproduct, welches er als binitriète de chrysenise bezeichnete, von der Formel $C_{24}H_{10}O_3 + 2N_2O_3$. Laurent selbst jedoch giebt zu, dass die Analysen unzureichend seien, und beide Verbindungen leicht indentisch sein könnten.

Mononitrochysen $C_{18}N_{11}NO_2$ erhielt Liebermann durch anhaltendes Kochen von Chrysen mit Alcohol und Salpetersäure von 1,4 p. sp., wobei sich weisses Chrysen als Nebenproduct bildet. Das Mononitrochrysen ist in Alcohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$ erhielt Schmidt durch längeres Kochen von Chrysen mit Salpetersäure. Aus einem dabei entstehenden Gemisch von Nitroproducten konnte er durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus Eisessig das über 300° unzersetzt sublimirende Dinitrochrysen isoliren.

Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$ erhielt Liebermann durch Behandeln von Chrysen mit rauchender Salpetersäure als gelbes, fast unlösliches Pulver.

Mit Pikrinsäure giebt Chrysen in Benzol eine Doppelverbindung, welche sich in Gestalt von langen, bräunlich orangegefärbten Nadeln von der Formel $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$. abscheidet. Reiner Alcohol spaltet diese Verbindung.

Eine zweite Doppelverbindung des Chrysens erhielt Schmidt durch Kochen mit Binitroanthrachinon und Alcohol. Sie bildet rothe, fast unlösliche Nadeln, schmilzt bei 294° und sublimirt unzersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird sie gespalten, ebenso durch conc. Schwefelsäure und Chromsäure. Auch Zinn und Salzsäure zerstören die rothe Farbe unter

Bildung von weissem Chrysen. Die Verbindung wurde früher fälschlich für Mononitroanthracen gehalten.

Von sonstigen Substitutionsproducten stellte Liebermann das Bibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$ dar. Er erhielt es durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chrysen als weisse, schwer lösliche Nadeln, die bei 273° schmolzen. Mit alcoh. Kali auf 170—180° erhitzt, zerfiel die Verbindung in Chrysen und Bromkalium. Bei Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Chrysen erhielt er ein Gemisch von Di- und Tribromid; auch bei Einwirkung von Bromdampf auf Chrysen erhielt er kein einheitliches Substitutionsproduct. Die Reaction verlief immer sehr energisch unter heftiger Bromwasserstoff-Entwickelung.

Die Einwirkung des Chlors war noch viel heftiger, ein Theil der Substanz verkohlte stets.

Das Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ stellt Liebermann auf folgende Weise dar. Umkrystallysirtes Chrysen wurde in Essigsäure und unter Erhitzen mit der 1½ Menge Chromsäure versetzt, heiss durch ein Plantamour'sches Filter filtrirt und mit Wasser das gebildete Chinon ausgefällt. Das Chrysen braucht nicht völlig in dem Eisessig gelöst zu sein, da im Laufe der Reaction sich das Chrysen völlig auflöst. Das ausgefällte orangenfarbige Chinon wird heiss gut ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in kalter conc. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt. Aus Alcohol krystallisirt es in langen, rothen Nadeln. Das Chrysochinon ist in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig zwar nicht stark, aber bedeutend leichter löslich, als Chrysen. In Aether und kaltem Schwefelkohlenstoff löst es sich nur wenig. Der Schmelzpunkt schien bei 220° zu liegen; er liess sich nicht genau bestimmen, da die Substanz sich beim Erhitzen zu dunkel färbte. Das Chinon sublimirt schlecht und scheidet viel Kohle ab; es sublimiren kleine, orangefarbige Nadeln über. In kalter, conc. Schwefelsäure löst sich das Chinon mit schön blauer Farbe; diese Farbe ist für das Chinon charakteristisch, sogar Spuren können dadurch nachgewiesen werden. Mit Wasser wird aus der blauen Lösung das Chinon in orangegefärbten Flocken wieder ausgefällt.

Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, geht es in eine Sulfosäure über. Kali in der Kälte wirkt auf Chinon nicht ein, in der Wärme tritt eine mässige Reaction ein und durch Schwefelsäure kann es wieder in orangefarbigen Flocken ausgefällt werden.

Kaliumpermanganat oxydirt das Chinon zu Phthalsäure.

Salpetersäure in Alkohol wirkt auf Chinon nicht ein, ebensowenig Brom in Schwefelkohlenstoff. Mit Zinkstaub erhitzt, geht das Chinon in einen Kohlenwasserstoff über, von allen Eigenschaften des rohen Chrysens und einem Schmelzpunkt von 240°.

Lässt man auf Chrysen weiter Chromsäure einwirken, so scheint sich noch ein zweites Chinon zu bilden; als Endproduct der Oxydation konnte Liebermann jedoch Phthalsäure nachweisen, welche sich auch schon als Nebenproduct neben etwas weissem Chrysen bei der Darstellung des Chinons bildet.

Chrysohydrochinon $C_{18}H_{10}(OH)_2$, erhielt Liebermann beim Kochen von Chrysochinon mit Kali bei Luftabschluss als gelbe Flüssigkeiten, aus welchen Säuren farblose Flocken ausfällten. Es ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Chinon, trocken auf 200° erhitzt, tritt die Zersetzung schneller ein. Das Chrysohydrochinon verbindet sich mit primärem Natriumsulfit, und wird von Schwefelsäure gelbgrün gelöst. Auch durch Behandeln mit schwefeliger Säure geht das Chinon in Chrysohydrochinon über.

Dichlorohydrochinon $C_{18}H_8Cl._2O_2$ erhielt Liebermann bei Einwirkung von 2 Theilen Phosphorpentachlorid auf 1 Theil Chrysochinon bei einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid, als grüne, in Aether, Alcohol, Benzol fast unlösliche, nicht krystallisirende Substanz, welche sich jedoch in Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid löste. Da sie sich aus Wasser harzig abschied, so wurde sie in Alcohol getropft und fiel in Gestalt von hellgelben Flocken aus. Bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Phosphorpentachlorid ging das Chrysochinon in Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl._{10}$ über, welches durch Wasser als gelbe harzige

Masse ausgefällt wurde. Es löste sich nur sehr schwer in Lösungsmitteln und nur Schwefelkohlenstoff nahm mehr als Spuren auf; auch konnte es nicht krystallisirt erhalten werden. Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$ erhielt Liebermann aus Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure als orangegefärbtes Pulver, welches in allen Lösungsmitteln fast unlöslich war und beim Erhitzen schwach verpuffte.

Beim Glühen des Chrysochinon's mit der fünfzehnfachen Menge Natronkalk fand Gräbe*), dass sich dabei ein Kohlenwasserstoff bilde, welcher weit über 360° siedet. Die Analyse ergab Zahlen, die am besten zu einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$ stimmten. Es entstand also ein neuer Kohlenwasserstoff, welcher aus Alcohol sich in krystallinischen Blättchen auschied.

Sämmtliche vorhererwähnten Verbindungen liefert nach den Arbeiten Liebermann's auch das weisse Chrysen, wenn auch hier die Reaction noch weit weniger energisch eintritt und bedeutend langsamer verläuft, als wie beim gelben Chrysen. Liebermann ist daher der Ansicht, dass die geringe Menge von Verunreinigung, welche dem gelben Chrysen so intensiv anhaftet, dasselbe reactionsfähiger mache.

Da die ungemeine schwere Löslichkeit und die äusserst geringe Reactionsfähigkeit des Chrysens die chemische Untersuchung dieses kohlenstoffreichsten der bis jetzt genauer untersuchten Kohlenwasserstoffe überaus schwierig machte, so konnte Liebermann durch die obenerwähnten, höchst mühsamen Untersuchungen nur ein ungefähres Bild von dem Verhalten des Chrysens geben. Die erhaltenen Substitutionsproducte besitzen keineswegs eine leichtere Reactionsfähigkeit nnd Löslichkeit wie das Chrysen, ja sogar ihre physicalischen Eigenschaften lassen sich in Folge der Schwierigkeit, mit welcher sie krystallisiren und sublimiren, ferner wegen der Höhe und schwierigen Bestimmung des Schmelzpunkts nicht einmal genau und scharf festellen. Gleichwohl ist Liebermann der Ansicht, dass das Chrysen, gemäss

*) Ber. d. Dt. chem. Ges. 1873. pag. 66.

seinem ganzen chemischen Verhalten in die Naphthalin-Anthracen Reihe gehöre, eine Annahme, welche noch durch die Reduction des Chrysochinon zu Chrysen und die Wiederüberführung des reducirten Chrysens in Chinon und die schliessliche Oxydation zu Phthalsäure durch Chromsäure vollkommen bestätigt wird. Jedenfalls sei die Anwesenheit von Fett-Gruppen hier auszuschliessen.

B. Eigene Untersuchungen.

Nachdem ich durch die Güte des Herrn Professor Dr. Poleck, der mich auch sonst theils durch seinen Rath, theils durch Gewährung von Chemicalien, in äusserst liebenswürdiger Weise bei meiner, im pharmaceutischen Institut der Universität ausgeführten Untersuchung unterstützte, das Rohmaterial aus der Paraffinfabrik Koepsen bei Weissenfels in der Provinz Sachsen erhalten hatte, konnte ich, wie ich bereits früher erwähnte, constatiren, dass diese Rückstände der Braunkohlentheer-Rectification zum grössten Theil aus einer gelben Masse beständen, deren Identität mit Chrysen nachzuweisen, das nächste Ziel meiner Arbeit war.

Der gelbe Körper löste sich fast gar nicht in Alcohol, kaltem sowohl wie heissem, äusserst schwer in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff. Verhältnissmässig mehr, aber immer nicht in zu bedeutenden Mengen lösten kochendes Benzol und Eisessig, sowie heisser Schwefelkohlenstoff. Aus Eisessig schieden sich die von Liebermann für das Chrysen beschriebenen Blättchen aus. Die aus ihren Lösungen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, welche alle sehr schön blau fluorescirten, auskrystallisirte Substanz war eine gelbe, wie Schwefelblumen aussehende Masse, welche ich bei öfterem Umkrystallisiren, besonders aus Aether, wenn auch nicht ganz farblos, so doch bedeutend heller, fast weiss erhalten konnte. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei öfterem Umkrystallisiren bei 247—248°. Ich bestimmte diesen nach der gewöhnlichen Methode in einem dünnen ausgezogenen Röhrchen im Paraffinbade.

Die Substanz sublimirte nur äusserst schwierig unter Abscheidung von grossen Mengen von Kohle. Ein Versuch, aus dem Rohproducte durch Sublimation grössere Mengen von Chrysen abzuscheiden, gab daher kein günstiges Resultat. Erst gegen Ende meiner Arbeit fand ich durch Zufall, dass die Sublimation in einem indifferenten Gasstrom von bedeutend besserem Erfolge gekrönt war. Ich mischte nun ziemlich gleiche Mengen Rohsubstanz und doppeltkohlensaures Natron und erhielt nun bei der Sublimation eine bedeutend grössere Ausbeute an Chrysen. Bei der Sublimation destillirten kleine Mengen äusserst widerlich riechender Oele über, und neben dem Chrysen fanden sich wenig grünliche Blättchen, welche secundäre Producte waren. Ihre chemische Natur liess sich nicht genauer feststellen, da die erhaltenen Mengen zu gering waren.

Die physicalischen Eigenschaften der von mir untersuchten gelben Masse stimmten also mit denen von Liebermann angegebenen vollständig überein, ebenso konnte ich auch die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten nachweisen.

Concentrirte Schwefelsäure löste in der Kälte nur eine geringe Menge der Substanz, etwas mehr beim Kochen und zwar mit grüner Farbe, welche im Ueberschuss von Säure in schmutzig-violett überging. Von den Halogenen liess ich nur Brom einwirken.

Beim Behandeln der in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz mit Brom war die Reaction ziemlich heftig und es entwickelte sich viel Bromwasserstoffsäure. Liess ich Brom direkt ohne Verdünnung einwirken, so war die Reaction sehr stürmisch. Im ersteren Falle konnte ich die von Liebermann als Bibromchrysen beschriebenen Krystalle, weisse Nadeln erhalten, in letzterem Falle hingegen gelang es mir nicht, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren, ein krystallinisches Product zu erzielen; es schieden sich vielmehr nur amorphe Massen ab. — Das Verhalten gegen Schwefelsäure stimmte ebenfalls mit dem von Liebermann beschriebenen überein.

Die für das Chrysen so charakteristische Doppelverbindung mit Pikrinsäure, die Berthelot grade für diesen

Kohlenwasserstoff als bezeichnend beschreibt, erhielt ich ebenfalls. Sie krystallisirt aus Benzol in langen bräunlich orangegefärbten Nadeln. Beim Uebergiessen mit Alcohol zerfielen sie in Pseudomorphosen von Chrysen, ein Verhalten, das auch Liebermann bereits in seiner Arbeit über Chrysen erwähnte. Nach Berthelot soll man mit Hilfe dieser Reaction das Chrysen nachweisen können.

Das chemische und physikalische Verhalten machten die Identität der von mir dargestellten Substanz mit Chrysen höchst wahrscheinlich und die Analyse bestätigte dieselbe.

I. Angewandt wurden

0,155 Gr.

Sie ergaben:

0,089 H_2O = 0,0098 H und
0,5195 CO_2 = 0,142 C.

Auf Procente berechnet

Gefunden:	Berechnet:
C = 91,61	94,73%
H = 6,32	5,27%

II. Angewandt wurden

0,141 Gr.

Sie ergaben

0,0,82 Gr. H_2O = 0,0091 H und
0,4,84 Gr. CO_2 = 0,132 C.

Auf Procente berechnet.

Gefunden:	Berechnet:
C = 93,56%	94,73%
H = 6,45%	5,27%

Also Chrysen = C_{18} H_{12}.

III. Angewandt wurden

0,1473 Gr.

Sie ergaben:

0,074 H_2O = 0,00822 H und
0,508 CO_2 = 0,138 C.

Auf Procente berechnet:

Chrysen C_{18} H_{12}.

Gefunden:	Berechnet:
C = 93,68%	94,73%
H = 5,59%	5,27%

Die schwere Verbrennlichkeit des Chrysens, sowie die Neigung zum Theile zu sublimiren, machen die Analyse zu einer schwierigen und gestatten kaum die Verwendung grösserer Mengen für dieselbe. Man muss stets die äusserste Sorgfalt bei der Verbrennung walten lassen und nur sehr langsam verbrennen, da sonst stets ein, wenn auch nur geringer Theil der Chrysens in das Chlorcalciumrohr hineinsublimirt.

Das ganze Verhalten dieser von mir aus den Rectificationsrückständen der Braunkohlendestillation dargestellten gelben Substanz, besonders ihr Schmelzpunkt und die Existenz ihrer Doppelverbindung mit Pikrinsäure, ferner die chemische Zusammensetzung berechtigt mich, wie ich glaube, zu der Annahme, dass sie identisch sei mit dem von Liebermann aus den letzten Rückständen der Steinkohlentheerdestillation dargestellten Kohlenwasserstoffe, dem Chrysen von der Formel $C_{18} H_{12}$, welcher auch schon von Williams aus dem Steinkohlentheer und von Galletly durch direkte Destillation von Steinkohlen, wie bereits oben erwähnt wurde, erhalten worden war.

Zur weiteren Bestätigung und Charakterisirung des Chrysens wurde sodann das für diesen Kohlenwasserstoff so charakteristische das Chinon dargestellt und untersucht. Das Chrysochinon $C_{18} H_{10} O_2$ stellte ich, nach den Angaben von Liebermann durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dar, indem ich auf 1 Theil Chrysen $1^1/_2$ Theile Chromsäure anwandte. Die Reaction trat nach dem jedesmaligen Zufügen von Chromsäure immer sehr heftig ein. Das durch ein Heisswasserfilter filtrirte und dann durch Wasser ausgefüllte Chinon war ebenfalls orangegefärbt und stellte getrocknet ein rothes Pulver dar. Es löste sich, wenn auch nicht grade leicht, so doch entschieden besser, als das Chrysen in kochendem Alcohol, aus dem es sich in Gestalt von schönen rothen Nadeln ausschied; ferner in Eisessig, Benzol. Auch die Bildung des weissen Chrysens als Nebenproduct konnte ich, wenn auch nur in geringer Menge, nachweisen. Bei der Reinigung des Chrysochinons mit concentrirter Schwefelsäure muss man sich jedoch hüten, einen zu grossen Ueberschuss von Säure anzu-

wenden, da das Chinon dann in die Sulfosäure übergeht und mit Wasser nicht mehr ausgefällt werden kann.

Den Schmelzpunkt konnte ich ebenfalls nicht bestimmen, da das Chinon sich beim Erhitzen zu dunkel färbte; doch schien er mir zwischen 225—230° zu liegen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löste sich das Chinon mit der charakteristischen schönen blauen Farbe, durch Wasser wurde es wieder als rother flockiger Niederschlag ausgefällt. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure ging es in eine Sulfosäure über, auf die ich später noch zurückkommen werde.

Mit Kalilauge gekocht, schieden sich durch Säuren orangefarbige Flocken aus.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Angewandt wurden

0,134 Gr. Substanz

Sie ergaben

0,052 Gr. H_2O = 0,0057 H.
0,415 Gr. CO_2 = 0,113 C.

procentisch und auf Chrysochinon berechnet: $C_{18} H_{10} O_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 84,34	83,72%
H	= 4,25	3,88%
O	= 11,39	12,40%

II. Angewandt wurden

0,121 Gr. Substanz

Sie ergaben

0,047 Gr. H_2O = 0,00522 H und
0,368 Gr. CO_2 = 0,1003 C.

Auf Procente berechnet ergab sich für Chrysochinon $C_{18} H_{10} O_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 83,72	82,89%
H	= 3,88	4,31%
O	= 12,40	12,80%

Bei den Analysen des Chinons sowohl, wie des Chrysens wurde wegen der überaus schweren Verbrennlichkeit dieser Körper eine von Herrn Dr. R. Gissmann, Assistenten

am kgl. pharmaceutischen Institut zu Breslau vorgeschlagene Methode benutzt. Die Substanz wurde mit grob geriebenem, eisenfreien Quarzsand (Bergkrystall) gut gemischt und dann im Sauerstoffstrome verbrannt. Man nimmt bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen eine ebenso lange Verbrennungsröhre, wie bei Anwendung von Kupfer, — bei weniger schwer verbrennlichen Substanzen reicht schon eine kürzere Röhre aus. Nun bringt man zunächst am hinteren Ende einen Asbestpfropfen hinein und eine ungefähr 6—7 Centimeter lange Quarzschicht, sodann die mit Quarzsand gut gemengte Substanz und dann wieder ungefähr 35—40 Centimeter Quarzsand, bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, wie es z. B. das Chrysen ist, thut man gut eine etwas längere Schicht zu nehmen, und schliesslich wieder einen Asbestpropfen. Nun leitet man völlig einen reinen und trockenen Sauerstoff so lange durch das Rohr, bis dasselbe, sowie auch die vorgelegten Apparate völlig mit dem Gase gefüllt sind. Ist dies der Fall, so erhitzt man, wie bei Analysen mit Kupferoxyd, zunächst die vordere Schicht zum Glühen. Dann erhitzt man die Quarzschicht vor der Substanz, so dass der Sauerstoff schon glühend heiss mit der Substanz in Berührung kommt. Man nähert sich nun mit der Flamme der Substanz, die dann unter lebhaftem Erglühen verbrennt. — Beim Chrysen konnte ich das Erglühen nicht beobachten, wohl aber beim Chrysochinon. Für gewöhnlich kann man mit einem Bunsenschen Brenner die Substanz völlig verbrennen und die Verbrennung reguliren. Die Verbrennung geht ganz gleichmässig von Statten; es wird keine Kohlensäure mit fortgerissen, da in einem vorgelegten Kölbchen mit Kalkwasser keine Spur einer Trübung nachgewiesen werden konnte. Die Verbrennnng ist beendigt, wenn der Sand völlig weiss gebrannt ist und der Sauerstoff gleichmässig durch die Kugeln des Kaliapparates hindurchgeht.

Die Methode ist sehr zu empfehlen für schwer verbrennbare Substanzen, da sie viel bequemer und billiger ist, als die mit Kupferoxyd. Man kann dasselbe Rohr zu wiederholten Malen benützen und bedarf weit kürzerer Zeit zur

Ausführung einer Analyse. Die Controllanalysen mit anderen Substanzen ergaben sehr gute Resultate. Herr Dr. Gissmann ist augenblicklich noch beschäftigt, diese Methode auch für leicht verbrennende Substanzen zu modificiren.

Von den Substitutionsproducten des Chrysens stellte ich ferner dar das ebenfalls bereits von Liebermann beschriebene.

Mononitrochrysen $C_{18}H_{11}(NO_2)$ durch Erhitzen mit abs. Alkohol und wenig Salpetersäure von 1,4 p. sp. Die Reaction trat immer sehr langsam ein; auch erhielt ich stets sehr wenig Nitroproduct. Beim Abdestilliren des Alkohols muss man es vermeiden, zu weit abzudestelliren, da sonst das Nitroproduct unter Entzündung des Alkohols sich zersetzt. Das Mononitrochrysen ist in Alkohol leicht löslich, wodurch es sich leicht von dem Chrysen trennen läst, es wird durch Wasser orangefarbig ausgefällt. Bei einer weiter gehenden Nitration gelang es mir nicht weisses Chrysen, wenigstens nicht in grösseren Mengen, zu erhalten. Die Masse verharzte und ich konnte dann das weisse Chrysen nie isoliren. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Stickstoffbestimmung.

Angewandt wurden

0,445 Gr. Substanz.

Sie ergaben 21 CC Stickstoff bei 749,8 mm. Barometerstand und 15° C oder auf normalen Luftdruck und 0° reducirt

19,3 CC Stickstoff = 5,42%.

II. Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandt wurden

0,141 Gr. Substanz.

Sie ergaben:

0,061 Gr. H_2O = 0,0067 H und
0,407 Gr. CO_2 = 0,111 C.

Auf Procente berechnet:

Gefunden.	Berechnet.
C = 78,72	79,12
H = 4,75	4,03
N = 5,42	5,13
O = 11,11	11,72

Die Verbindung ist also Mononitrochrysen $C_{18}H_{11}NO_2$.

Das Tetranitrochrysen $C_{18} H_8 (NO_2)_4$ erhielt ich ebenso wie Liebermann, durch Behandlung von Chrysen mit rauchender Salpetersäure. Die Reaction trat sehr energisch unter heftiger Entwickelung von nitrosen Dämpfen und bedeutender Erwärmung ein. Durch Wasser wurde dann das Tetranitrochrysen als gelbes Pulver ausgefällt, welches sich fast gar nicht in Lösmitteln löste und beim Erhitzen lebhaft verpuffte.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Angewandt wurden

0,115 Gr. Substanz.

Sie ergaben 14,2 CC Stickstoff bei 742,17 mm Barometerstand und 14° C. Auf normalen Druck und 0° reducirt 12,8 CC Stickstoff.

Auf Procente und auf

Tetranitrochrysen $C_{18} H_8 (NO_2)_4$ berechnet:

	Gefunden.	Berechnet.
N	= 14,09	13,73

Ausgehend von diesen bekannten Substitutionsproducten versuchte ich einige neue darzustellen.

1) **Bibromchrysochinon** $C_{18} H_8 Br_2 O_2$. Liebermann hatte gefunden, dass Brom in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht auf Chrysochinon einwirkt. Ich liess nun Brom direkt ohne Verdünnung auf das Chinon einwirken. Es trat eine mässige Reaction ein, unter Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen und das Gemisch erwärmte sich merklich. Nach einiger Zeit wurde das überflüssige Brom durch Erwärmen im Wasserbade verjagt und das nun entstandene Substitutionsproduct mit Schwefelkohlenstoff, in welchen es sich nicht allzuschwer löste, aufgenommen.

Beim Verdunsten schieden sich kleine rothe Krystallblättchen aus, welche sich in Alkohol, Benzol, weniger in Aether lösten. Beim Erhitzen zersetzte sich die Verbindung unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Durch Kochen mit alcoholischem Kali entstand kein Chinon, aus der dunkelbraunen Lösung wurden immer durch Säuren rothe Flocken ausgefällt, welche jedoch nicht die für das Chinon charakter-

istische Blaufärbung mit kalter conc. Schwefelsäure gaben. Wahrscheinlich hatte sich ein Chrysohydrochinon gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit schön rother Farbe, die jedoch bald unter Zersetzung in ein schmutzig-braun überging. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da die Verbindung sich zu dunkel färbte; er schien mir bei 160° zu liegen.

Die Analysen ergaben:

I. Brombestimmung.

a) Angewandt wurden:

0,297 Gr.

Sie ergaben:

0,244 Gr. Br Ag. = 0,1038 Br.

b) Angewandt wurden

0,328 Gr.

Sie ergaben:

0,305 Gr. Br Ag. = 0,129 Br.

II. Kohlenstoffbestimmung.

Angewandt wurden

0,255 Gr.

Sie ergaben:

0,052 Gr. H_2O = 0,00577 H und

0,479 Gr. CO_2 = 0,1306 C.

Auf Procente und auf

Bibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$

berechnet:

Berechnet.		Gefunden.
C =	51,21	51,92
H =	2,27	1,92
Br =	a) 34,95 b) 39,33	38,46

Der Verlust bei der ersten Brombestimmung ist daraus zu erklären, dass ich nicht hinreichend lange geglüht hatte.

2) **Dinitrochrysochinon** $C_{18}H_8(NO_2)_2$. Ich versuchte zuvörderst in Folge der Analogie des Chrysens mit dem Anthracen ein

Mononitrochinon darzustellen, aber es gelang nicht, wie auch bereits Liebermann gefunden hatte. Die Einwirkung von Salpetersäure auf in Alcohol gelöstes Chinon war eine äusserst stürmische, die alcoholische Lösung wurde beim Erwärmen aus dem Kolben herausgeschleudert. Beim Ausfällen mit Wasser schied sich wieder das Chinon ab, was leicht nachgewiesen werden konnte; gleichwohl hatte sich eine Spur einer Nitroverbindung gebildet, wie ich durch Blausäurereaction constatiren konnte. Nun liess ich reine Salpetersäure auf das Chinon ohne Alcohol einwirken. Das Chinon löste sich darin mit einer prachtvoll rothen Farbe und zwar völlig auf. Mit Wasser fiel eine orangenfarbige, fast hellgelbe Verbindung aus. Diese löste sich in kochendem Alcohol und Eisessig nicht grade leicht auf, schwieriger in Benzol, noch weniger in Aether. Aus Eisessig und Alcohol schieden sich beim Verdunsten, nadelförmige, rothe Krystalle aus, die beim Trocknen aus dem gelbroth in dunkelroth übergingen. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 230°. Erhitzt sublimirte sie nur schwierig und verkohlte unter leichter Verpuffung.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. Stickstoffbestimmung.

Angewandt wurden:

0,224 Gr. Substanz.

Sie ergaben: 13,5 CC Stickstoffgas bei 12° C. und 744,42 mm. Barometerstand, oder auf 0° und normalen Druck reducirt

12,49 CC Stickstoff.

II. Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandt wurden:

0,267 Gr. Substanz.

Sie ergaben:

0,058 Gr. H_2O = 0,0064 Gr. H. und
0,596 Gr. CO_2 = 0,1626 C.

Auf Procente und auf

Binitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$.

berechnet.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 60,89	61,06
H	= 2,41	2,32
N	= 7,04	8,04

Leider war es mir nicht möglich, eine zweite Kohlenstoffbestimmung zu machen, da mir in Folge mehrerer missglückter Elementaranalysen die Substanz ausgegangen war.

3) **Tribrombinitrochrysen** $C_{18}H_7(NO_2)_2Br_3$. Ausgehend von der Thatsache, dass in den aromatischeu Verbindungen die Nitrogruppen durch die Halogene verdrängt werden, versuchte ich dies auch bei den Tetranitrochrysen.

Ich liess direct auf diese Verbindung Brom einwirken, ohne es mit dem Schwefelkohlenstoff zu verdünnen. Es trat eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die Substanz erwärmte sich ziemlich stark und es entwickelte sich Bromwasserstoff in ganz beträchtlicher Menge.

Nachdem das überflüssige Brom verjagt war, löste sich das erhaltene Substitutionsproduct ziemlich leicht in kochendem Alcohol, aus welchem es sich beim Erkalten wieder in Gestalt von gelbrothen Nadeln ausschied, weniger leicht in Benzol und Aether. Beim Erhitzen zersetzte sich die Verbindung unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Durch Kochen mit alcohol. Kali wurde sie nicht zerlegt. Der Schmelzpunkt liess sich ebenfalls nicht bestimmen. Getrocknet sah die Verbindung roth aus.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Brombestimmungen.

a) Angewandt wurden

0,212 Gr. Substanz.

Sie ergaben:

0,220 Gr. Br. Ag. = 0,0933 Br.

b) Angewandt wurden

0,227 Gr. Substanz.

Sie gaben 0,232 Gr. Br Ag. = 0,0987 Br.

II. Stickstoffbestimmung:

Angewandt wurden

0,327 Gr. Substanz.

Sie gaben 13 CC Stickstoff bei 14° C. und 742,17 mm. Barometerstand oder auf normalen Druck und 0° reducirt

11,0 CC Stickstoff.

III. Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandt wurden:

0,598 Gr. Substanz.

Sie gaben:

0,056 Gr. H_2 = 0,00622 Gr. Gr. H.

0,432 Gr. CO_2 = 0,1178 Gr. C.

Auf Procent berechnet:

Gefunden:		Berechnet:
C =	39.52	38,91
H =	2,08	1,26
Br =	44,00 43,46	43,20
N =	4,56	5,04

Die Verbindung war also:

Tribrombinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$.

Das Brom hatte 2 Nitrogruppen substituirt und 1 Wasserstoffatom aus dem nicht substituirten übrigen Wasserstoffatomen des Chrysens vertreten.

Ich hatte mir bei der Ausführung meiner Arbeit vorgenommen, die Reduction des Tetranitrochryens zu versuchen. Leider ergaben sämmtliche Reductionsversuche ein ungünstiges Resultat. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Tetranitrochrysen verharzte die Substanz, eine Thatsache, welche bereits Liebermann früher erfahren hatte. Ich behandelte das Tetranitochrysen sodann mit Zink und Schwefelsäure; das Resultat war aber keineswegs ein günstigeres, ich erhielt nur schwarze harzige Massen. Dieselben Harze resultirten auch bei Einwirkung von Zink und Essigsäure.

Natriumamalgam zeigte folgendes Verhalten. Ich setzte zu dem Tetranitrochrysen in Alcohol nach und nach kleine Stückchen von Natriumamalgam. Es trat eine mässige Wasserstoffentwicklung ein, und das Tetranitrochrysen löste sich

zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit und verharzte nicht. Durch Säuren konnte ich sodann einen flockigen rothbraunen, ungefähr wie frisch gefälltes Eisenoxydhydrat aussehenden Körper ausfällen, der sich nicht grade leicht in Alcohol löste und aus diesem in Gestalt von rothbraunen nadelförmigen Büscheln wieder auskrystallisirte. Diesen selben rothbraunen Körper erhielt ich, wenn ich, das Tetranitrochrysen mit alcoholischem Kali behandelte. Es trat dabei eine starke Ammoniakentwicklung ein und die Nitroverbindung löste sich ganz mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe in der Kalilauge auf. Durch Säuren wurden wieder die obenerwähnten rothbraunen Flocken ausgeschieden. Der Körper stellte getrocknet ein braunes krystallinisches Pulver dar, löste sich ziemlich schwer in kochendem Alcohol, fast gar nicht in Aether, sehr wenig in Benzol. Der Schmelzpunkt der Substanz liess sich ebenfalls nicht bestimmen, da sie zu dunkel gefärbt war.

Die Analyse ergab einen stickstoffhaltigen Körper, für den keine Formel aufgestellt werden konnte.

4) **Chrysochinonbisulfosaures Baryum** $C_{18}H_8Ba(SO_3)_2O_2$.

Da sämmtliche Reductionsversuche zu keinem Resultat führten, so versuchte ich, ob vielleicht die Sulfosäure, in die sich das Chinon leicht überführen lässt, eine dem Alizarin analoge Verbindung liefern würde.

Zu diesem Zwecke stellte ich das Baryumsalz der Sulfosäure dar durch Sättigen mit reinem frisch gefälltem kohlensaurem Baryum. Der Baryum riss den Farbstoff mit nieder, und so erhielt ich aus der dunkelrothbraunen Lösung der Chinonsulfosäure eine ganz farblose Lösung des Baryumsalzes. Da sich die Lösung beim Abdampfen zersetzte, so destillirte ich im luftverdünnten Raume den grössten Theil der Flüssigkeit ab und liess aus der concentrirten Lösung das Salz unter der Luftpumpe auskrystallisiren. Nach öfterem Umkrystallisiren erhielt ich sehr schön reguläre Octaeder in Combination mit dem Hexaeder. Das Salz war sehr unbeständig, zog an der Luft schnell Wasser an und zersetzte sich unter Rothfärbung. Da mir mehrfache Versuche, den Gehalt am Baryum,

durch Glühen des Salzes mit salpetersaurem Ammon zu bestimmen missglückten und ein ganz falsches Resultat lieferten, so fällte ich das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure aus.

0,3655 Gr. des Salzes löste ich in verdünnter Schwefelsäure haltigem Wasser, da beim Lösen sich stets ein Theil zersetzte, zerstörte durch Kochen mit Salpetersäure alle organische Substanz und fällte mit verdünnter Schwefelsäure völlig aus. Ich erhielt 0,142 Gr. Ba SO_4.

Auf Bisulfosaures Baryum berechnet.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba SO_4 =	01,42 Gr.	0,155 Gr.

Da ich auf Monosulfosäure berechnet nur 0,105 Gr. Ba SO_4 hätte erhalten dürfen, so glaubte ich, da ich schöne Krystalle erhalten hatte, annehmen zu dürfen, dass das analysirte Salz kein Gemisch zweier Sulfosäuren ist, sondern Chrysochinonbisulfosaures Baryum $C_{18} H_8 Ba (SO_3)_2 O_2$.

Leider mangelte es mir an der nöthigen Substanz, um eine Elementaranalyse anstellen zu können zur völligen Bestätigung der Verbindung. Als ich versuchte, die freie Sulfosäure abzuscheiden, zersetzte sie sich stets bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, die Abscheidung der freien Säure misslang.

Schliesslich will ich noch einen Versuch anführen, der aber auch ein negatives Resultat ergab. Behandelt man nämlich das Anthracen mit Natriumamalgam, so addiren sich zwei Wasserstoffatomen und es entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14} H_{12}$. Als ich auf Chrysen in analoger Weise Natriumamalgam einwirken liess, so trat keine Veränderung ein.

Wenn ich nun die Resultate meiner Arbeit zusammenfasse, so ergiebt sich Folgendes: Bei der Untersuchung der Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation habe ich gefunden, dass sie zum weitaus grössten Theile, bis zu 80 %, aus Chrysen bestehen. Ich habe ferner diesen Kohlenwasserstoff mit dem von Liebermann aus dem Steinkohlentheer erhaltenen Chrysen durch das Studium seiner Eigenschaften und durch Darstellung des Chinons, des Mononitro-

chrysens und des Tetranitrochrysens, Verbindungen, welche Liebermann bereits dargestellt hatte, identificirt.

Ferner stellte ich neu dar:

1) Das Bibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$ durch Behandeln des Chinons mit Brom.
2) Das Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$ durch Kochen von Chrysochinon mit Salpetersäure.
3) Das Tribrombinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$, durch Behandeln des Tetranitrochrysens mit Brom.
4) Das Chrysochinonbisulfosauren Baryum $C_{18}H_8Ba(SO_3)_2O_2$, durch Sättigen der Chrysochinonbisulfosäure mit kohlensaurem Baryt.

Die geringe Reactionsfähigkeit des Chrysens, welche wohl in der grossen Anzahl von Kohlenstoffatomen ihren Grund hat, sowie die äusserst geringe Löslichkeit desselben in allen Lösungsmitteln — Liebermann bezeichnet das Chrysen als den am schwersten löslichen von allen bekannten Kohlenstoffen — machen das Studium des Chrysens und seiner Derivate zu einem äusserst schwierigen und undankbaren und sie erklären ausreichend die meist negativen Resultate der betreffenden Untersuchungen.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Adler, jüdisch, bin geboren den 7. September 1855 zu Gleiwitz als der Sohn des verstorbenen Bierbrauermeisters, Isidor Adler und seiner Ehefrau Bertha geb. Stern. Meine erste Ausbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Ratibor und von Ostern 1869 ab auf dem Gymnasium zu Leobschütz, wo ich Michaelis 1874 mit dem Zeugniss der Reife entlassen wurde. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, an hiesiger Universität. Während der 9 Semester meiner Studienzeit hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren Cohn, Dilthey, Elvenich, Gescheidlen, Grube, Goeppert, v. Lasaulx, Loewig, Meyer, Neumann, Poleck, v. Richter, Roemer, Rosanes, Schroeter. Practisch arbeitete ich 2 Semester in dem chemischen Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Loewig, während 5 Semestern in dem des Herrn Prof. Dr. Poleck und überdies in dem mineralogischen Museum des Herrn Geh.-Rath Roemer.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Professoren Poleck, Loewig und Roemer, sowie den Herren Doctoren Gissmann und Klien, welchen ich wesentliche Förderung meiner wissenschaftlichen Bestrebungen verdanke, spreche ich hierdurch meinen aufrichtigsten Dank aus.

Thesen.

1) Es ist nothwendig, in einzelnen chemischen Verbindungen, die Existenz von freien Valenzen anzunehmen.
2) Die Ester sind nicht als Salze zu betrachten.
3) Die Annahme, dass die Maasanalyse die Gewichtsanalyse werde verdrängen können, ist nicht zutreffend.
4) Der Gegenstand für eine chemische Dissertation ist so zu wählen, dass sie dem Doctoranden Gelegenheit zu einer möglichst vielseitigen Anwendung analytischer und synthetischer Methoden bietet.